

BC

JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

OFFICIAL PUBLICATION OF PATENT APPLICATION (A)

Patent Publication #4-197362; July 16, 1992

Int. Cl ⁵	Classification	Inter-office code
----------------------	----------------	-------------------

A 61 M 25/00	304	8718-4C
--------------	-----	---------

A 61 F 5/451	V	7603-4C
--------------	---	---------

A 61 L 29/00	Z	7038-4C
--------------	---	---------

A 61 M 25/00	306 Z	8718-4C
--------------	-------	---------

Examination requested on 1 claim (total page numbers 3)

Name of Invention: Manufacturing Method for a Catheter

Patent Application: #2-332029

Application Date: November 29, 1990

Inventors: Y. Ogiwara c/o Furukawa Electric Co. Ltd.

2-6-1 Marunouchi, Chiyoda-Ku, Tokyo

M. Anbara c/o Furukawa Electric Co. Ltd.

2-6-1 Marunouchi, Chiyoda-Ku, Tokyo

K. Shirokawa c/o Furukawa Electric Co. Ltd.

2-6-1 Marunouchi, Chiyoda-Ku, Tokyo

Applicant: Furukawa Electric Co. Ltd.

2-6-1 Marunouchi, Chiyoda-Ku, Tokyo

Represented by: Kikuji Okada, Attorney at Law

SPECIFICATION

1. Name of the Invention

Manufacturing Method for a Catheter

2. Claims

The manufacturing method for a catheter characterized by its main composition of rubber or plastic, with a silver film, covering over at least the portion which would be inserted into a human cavity, produced by silver mirror reaction on both sides of the surfaces which have been semi-hardened by a hardening treatment.

3. Detailed Explanation of the Invention

(Areas of Industrial Utility)

This invention relates to a catheter consisting of a thin silver film with a bactericide or bacteria reducing ability on the wall surfaces of medical catheter which is used to remove fluid from a body cavity or inversely, to inject fluid into a body cavity; specifically a urinary canal catheter which is inserted into a bladder through a urinary canal.

(Conventional Technology)

During cerebro-spinal illnesses such as cerebral hemorrhage, softening of brain and damage to the spine, difficulty to urinate or loss of ability to urinate occurs. At this time the insertion of a urinary catheter into the bladder in order to void urine becomes necessary. Moreover, post-operative patients requiring not only to void urine, but also to remove accumulating fluid and pus from body cavities are often fitted with various catheters which

may be left in these cavities.

The main problem, when a catheter is left in a body cavity, is infection by bacteria. It is especially true for a urinary catheter due to its long resident time in the urinary canal where bacteria adhering to anus and sexual organs can infiltrate through the tubing into the bladder causing urinary canal infection. Especially in the case of women whose urinary canals are wide and short, and at the same time straight as compared to men's, the bacterial infection rate is extremely high.

In order to prevent this bacterial invasion into the bladder, a known conventional solution is to attach a metallic ring or coil with bactericide or bacteria reducing ability to the body of the tubing used in a catheter. (Refer to Patent Publication #54-14876.)

However, with the previously mentioned method of attaching a metallic ring or coil, the catheter becomes wider in areas of the tubing due to the thickness of the metallic ring, etc., causing increased pain to patients at the time of insertion in addition to the extreme difficulties in maintaining the position of the ring on the catheter tubing.

(Problems This Invention Is Designed to Solve)

This invention eliminates the above mentioned problems associated with the conventional catheter, and offers a catheter which can be inserted without pain to patients, but also a catheter that retains a long term effectiveness for infection prevention at an extremely low cost.

(Procedure to Solve the Problems)

In order to reach the goals specified above, this invention is characterized by its use of rubber or plastic as its main composition for the catheter; by hardening to a semi-hardened condition at least the portion of the catheter which would enter human body cavities; by treatment of this semi-hardened surface with silver mirror reaction until the surface is covered with a thin silver film; and by additionally hardening the semi-hardened portion to a desired hardness.

(Reaction)

This invention describes a catheter with its tubing or at least the portion of the tubing which goes into a body cavity, which has been treated with silver mirror reaction enabling to form an extremely thin silver film with a bactericide or bacteria reducing ability; thus the tubing portion of the catheter does not become thick and wide (Even when it attaches to the inside wall of the tubing, the inside diameter does not decrease.). Moreover, the silver mirror reaction takes place on rubber or plastic of the body of a catheter; specifically, the silver mirror reaction is performed on at least the semi-hardened portion of the catheter tubing to form a thin silver film; then the portion with the silver film attached is further hardened; thus, silver penetrates into the resin, and cannot easily fall off, to enable a long term emission of silver ions.

Therefore, the catheter described herein does not differ in thickness as frequently the commercially available rubber or

plastic catheters do, and by having an extremely thin silver film, there is no pain to each patient at the time of insertion as compared to the catheters with the previously mentioned metallic rings, etc., in addition to its ability to prevent infection, the catheter of this invention can be left in a body cavity for a long duration of time without inducing infection.

Moreover, this invention offers the advantage in easily utilizing rubber, which conventionally is not used nude due to its harmful nature to humans, as the base ingredient for a catheter without the necessity of teflon coating the surfaces of rubber parts, because the metallic film which is non-toxic to humans is attached to at least the portion which goes into a body cavity through non-electrolytic plating treatment.

Below is the detailed explanation of this invention.

The catheter tubing constructed with rubber or plastic was treated with heat to the semi-hardened state; after masking this semi-hardened catheter tubing leaving only the portion to be treated with silver mirror reaction, the silver is attached with silver mirror reaction treatment, then the entire unit is hardened to a desired hardness with a heat treatment. By treating the semi-hardened catheter itself with silver mirror reaction followed by the final hardening, the silver film introduced to the surface of the catheter adheres tightly onto the resin, avoiding peeling then or at the time of catheter usage.

Depending on the choice of resin which makes up the catheter itself, the adhering ability of silver after silver mirror reaction

Sep 01, 1993 12:53PM FROM crimson *

TO 7202441

P.07

treatment may be low. In this case, semi-hardened catheter material should be soaked in catheter surface treatment solution - alkaline solution (for example, NaOH, KOH) more than 1 normal but less than 10 normals and more than 5 v o l % but less than 50 v o l % alcohol (for example, ethanol, propanol) and Q. S. with water - to induce hydrophilic groups on the surface of the catheter tubing followed by the silver mirror treatment. The reason for the limits put on the concentrations of alcohol and alkaline is that when both of these materials are too low, then the incorporation of hydrophilic groups becomes incomplete and when both of these materials are too high, there is a possibility of resin deterioration.

Moreover, the hole between the tip of the catheter itself to

the inside of the tubing does not have to be masked when silver mirror treatment is conducted; it is obvious that the silver film is formed in the inside wall of the catheter itself.

(Working Example 1)

After constructing the catheter with crude rubber, it was semi-hardened to about 60% with a heat treatment. To this catheter in a semi-hardened condition, silver bromide 20 g and an appropriate amount of ammonium hydroxide were added, to this solution 100 g of potassium sodium tartrate and enough water to make the total volume 1700 ml were added to make silver mirror reaction treatment solution to form a silver film of about 0.2 μ m thickness on the surface of the catheter. The catheter thus produced had a uniform silver film adhering tightly on the rubber surface of the catheter (microscopically, silver powder was

uniformly attached).

(Working Example 2)

After constructing a catheter with crude rubber, it was brought to semi-hardness to 75 % with a heat treatment. This catheter in a semi-hardened condition was soaked in catheter surface treatment solution consisting of 2 normal NaOH + 25 v o 1% C_2H_5OH to incorporate hydrophilic groups onto the surface of the catheter, then using Brashear method (3.5 g silver bromide + the appropriate amount of ammonium hydroxide + 2.5 g sodium hydroxide + 45 g dextrose + 4 g tartrate + 100 ml alcohol + 1000 ml water) about 0.4 μm of silver was attached to the surface of the catheter. Next, a heat treatment was given until the desired hardness was obtained. The resultant catheter had a thick silver film and at the same time did not inhibit the original softness of the catheter.

(Working Example 3)

With a heat treatment, a catheter constructed with silicon resin was hardened to 70 %. This semi-hardened catheter was masked except the tubing portion which would go into the human body, and soaked into silver mirror reaction treatment solution consisting of 3.5 g silver bromide + appropriate amount of ammonium hydroxide + 1.2 ml 38 % formaldehyde + 45 g dextrose + 4 g tartrate + 95 ml alcohol + 105 ml water) to form a silver layer of about 0.3 μm thickness on the surface of the tubing portion of the catheter. Then another heat treatment was applied until a desired hardness was obtained.

Catheters produced by any of the above mentioned methods all possessed a uniform silver film tightly adhering to the surface of the resin (microscopically silver powder uniformly attached), therefore, they do not adversely stimulate the human body upon insertion or injure the body cavities, yet, there was no infection during a long term insertion in a human body due to the bacteria reducing or bactericide ability of silver ions.

(Effectiveness of the Invention)

As described above, with this invention it is possible to produce a catheter with a silver film possessing a bactericide or bacteria reducing ability on the portion of the catheter which goes into a human body, enabling insertion without stimulation, and preventing infection due to the bactericide ability of silver; in addition to providing comfort to patients at the time of insertion due to the extreme thinness of the silver film, and reducing the steps for infection prevention such as the frequent washing of the urinary canal, it can be manufactured more cost effectively as compared to the conventional catheters which are teflon coated with an attachment of a metal with a bactericide and bacteria reducing ability.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-197362

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)7月16日

A 61 M 25/00
A 61 F 5/451
A 61 L 29/00
A 61 M 25/00

3 0 4

V

8718-4C

7603-4C

Z

7038-4C

3 0 6

Z

8718-4C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 カテーテルの製造方法

⑮ 特 願 平2-332029

⑯ 出 願 平2(1990)11月29日

⑰ 発 明 者 荻 原 吉 章 東京都千代田区丸の内2-6-1 古河電気工業株式会社
内
⑰ 発 明 者 安 原 正 紀 東京都千代田区丸の内2-6-1 古河電気工業株式会社
内
⑰ 発 明 者 白 河 充 借 東京都千代田区丸の内2-6-1 古河電気工業株式会社
内
⑰ 出 願 人 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
⑰ 代 理 人 弁理士 岡田 喜久治

明 細 書

1. 発明の名称 カテーテルの製造方法

2. 特許請求の範囲

ゴムまたはプラスチックでカテーテル本体を成型し、少なくとも人体の体腔内に挿入される部分の表面層を半硬化の状態にまで硬化反応させ、該半硬化表面層に銀鍍反応処理を施して銀皮膜を形成し、次いで、半硬化部分を所望の硬度に硬化することを特徴とするカテーテルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は体腔内に溜まった液体を排出したり、逆に液体を体腔内に注入したりする医療用のカテーテル本体、特に、尿道を経て膀胱に挿入する尿管カテーテル本体の壁面に殺菌作用或いは抗菌作用を有する銀の膜層を形成してなるカテーテルに関するものである。

(従来の技術)

尿管結石症、例えば血尿、血尿性痛或いは腎

臓損傷等では、しばしば排尿困難、尿失禁等の症状を伴うため、尿管カテーテルを膀胱に挿入し、留置して排尿を行わせている。また、手術後の患者には排尿の補助だけでなく体腔内に溜まった液体や膿等を排出するために各種のカテーテルが使用され、これらのカテーテルはその必要性から体腔内に留置して使用されることが多い。

カテーテルを体腔内に留置したときに問題となるのが細菌による感染症である。特に尿管カテーテルでは比較的長時間尿道に留置しておくため、カテーテルを通じて肛門や性器等に付着している細菌がしばしば膀胱内に侵入して膀胱炎を誘発させる原因をつくっている。特に、女性の場合には男性と比較して尿道が太く、かつ短くて直線的であるため、この細菌による感染が非常に多い。

この細菌の膀胱内侵入を防止するために従来はカテーテルの管状体に殺菌作用或いは抗菌作用のある金属製リングまたはコイルを被着させたりする提案がなされている(特公昭54-14876号参照)。

しかしながら、前記の金属リングやコイルを装着する方法では金属リング等が太いため、カテーテルの管状体部分の太さが太くなって患者への挿入に際し苦痛を増加させることとなり、加えてカテーテルの管状体部分の所定位置に金属リング等を固定しておくことが非常に困難であった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は上記のような従来のカテーテルの問題点を解消し、患者に苦痛を与えることなく、しかも感染症予防の効果が長期間保持されるカテーテルを極めて安価に提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

前記目的を達成するために、本発明は、ゴムまたはプラスチックでカテーテル本体を成型し、少なくとも人体の体腔内に挿入される部分の表面層を半硬化の状態にまで硬化反応させ、該半硬化表面層に銀鏡反応処理を施して銀皮膜を形成し、次いで、半硬化部分を所望の硬度に硬化することを特徴とするカテーテルの製造方法に関するものである。

- 3 -

体腔内に留置しても感染症を併発することがなく、感染症の予防をも兼ね備えるものである。

なお、本発明は、カテーテル本体の少なくとも体腔内に挿入される部分に無電解メッキ処理により人体へ刺激を与えない金属皮膜を設けるので、人体に刺激を与えるとして裸の状態では使用できなかったゴム製カテーテルを裸の状態でも使用が可能となり、従って、従来のようにゴム本体の表面にテフロンコートをする必要がなくなり、ゴム製カテーテルを安価に提供しうる利点もある。

次に、本発明を詳細に説明する。

ゴムまたはプラスチックで成型したカテーテル本体を熱処理することにより半硬化の状態とし、かかる半硬化状態のカテーテル本体に銀鏡反応処理に必要な部分を残してマスキングした後、銀鏡反応処理により銀を析出せしめ、次いで、全体を更に熱処理して所望の硬さにまで硬化させる。このように銀鏡反応を半硬化状態のカテーテル本体に施し、次いで本硬化させることにより、カテーテル表面に析出した銀皮膜は樹脂に強固に接着さ

〔作用〕

本発明はカテーテルの管状体の少なくとも人体に挿入される部分の表面に銀鏡反応処理により凝固作用或いは凝固作用を有する銀の薄膜を設けることで、銀の層を極めて薄く被着でき、従ってカテーテル管状体部分の太さが太くなるようなことがない（管内壁に被着した場合でも管の内径を狭めることもない）。更に、銀鏡反応処理は、ゴムまたはプラスチックでカテーテル本体を成型し、少なくとも銀皮膜を形成する部分を半硬化の状態に銀鏡反応処理を施し、次いで該銀皮膜被着部を硬化させるので、銀が樹脂内に食い込み、容易に脱落することがなく、長期間にわたって銀イオンの放出が可能となる。

従って本発明カテーテルはゴムまたはプラスチックで製造された市販のカテーテルと太さが殆ど変わらないほどに、前述した金属リング等を装着したカテーテルとは比較にならないほど薄い金属層を設けることにより、患者に挿入する際該患者に苦痛を与えることなく、しかも長期間にわたり

- 4 -

れることとなり、カテーテル使用に際して、または使用中に銀皮膜が剥がれることがなくなる。

カテーテル本体を成型する樹脂によっては直接銀鏡反応処理を行っても銀の密着性が悪い場合がある。この様な時には、半硬化状態の成型カテーテル本体をアルカリ（例えばNaOH、KOH）を1規定以上10規定以下と、5.01%以上50.01%以下のアルコール（例えばエタノール、プロパノール）を含む残部が水からなるカテーテル表面処理溶液に浸漬してカテーテル本体表面に銀水蒸を導入したのち銀鏡反応を施すとよい。ここで、アルカリ濃度とアルコール濃度を限定したのは、これらが共に少ないと銀水蒸の導入が不完全となり、逆に多過ぎると樹脂を劣化するおそれがあるからである。

なお、カテーテル本体の先端には管内部と連通する孔が設けられているので、この孔をマスキングすることなく銀鏡反応処理を施せば、カテーテル本体の内壁にも銀皮膜を形成しうることは勿論である。

- 5 -

- 6 -

〔実施例1〕

生ゴムでカテーテル本体を成型後、熱処理により約60%まで半硬化させた。この半硬化状態にあるカテーテル本体を硝酸銀20gにアンモニア水を適量加え、これに酒石酸ナトリウムカリウム100gを加えて全量で1700mlとなるよう水で薄めた銀鏡反応処理液に浸漬し、カテーテル本体の表面に約0.2μmの銀皮膜を形成した。次いで再び熱処理して所望の硬度まで硬化させた。かかる方法で製造したカテーテルはゴム表面に均一な銀の皮膜が強固に接着（微視的には銀粉が均一に被着）されていた。

〔実施例2〕

生ゴムでカテーテル本体を成型後、熱処理により約75%まで半硬化させた。この半硬化状態にあるカテーテル本体を、2規定NaOH+25vol% C₂H₅OHからなるカテーテル表面処理溶液に浸漬してカテーテル本体表面に銀水基を導入したのち、Brashear法（硝酸銀3.5g+アンモニア水適量+水酸化ナトリウム2.5g+ブド

ウ錠45g+酒石酸4g+アルコール100ml+水1000ml）によりカテーテル本体表面に銀を約0.4μm析出させた。次いで、再び熱処理して所望の硬度に硬化させた。かく処理したカテーテルは銀皮膜を厚く付けることができ、しかもカテーテル本来の柔軟性を阻害することもない。

〔実施例3〕

シリコン樹脂で成型してなるカテーテル本体を熱処理により約70%まで硬化させた。この半硬化カテーテル本体の人体に挿入される管状体の部分を除いてマスクし、硝酸銀3.5g+アンモニア水適量+38%ホルムアルデヒド1.2ml+ブドウ錠45g+酒石酸4g+アルコール95ml+水105mlからなる銀鏡反応処理液に浸漬し、カテーテル本体の管部分表面に約0.3μmの銀の層を析出した。次いで再び熱処理により所望の硬度に硬化させた。

上記何れの方法で製造したカテーテルも樹脂表面には均一な銀の皮膜が強固に接着（微視的には銀粉が均一に被着）されており、カテーテルを人

- 7 -

体に挿入しても人体を刺激し、体腔内を損傷するようなことはなく、かつ、銀イオンによる滅菌作用或いは殺菌作用により、長期にわたって人体に挿入しても感染症を発生することもない。

〔発明の効果〕

以上詳述したように、本発明によりカテーテル本体の少なくとも人体に挿入される部分に、人体に挿入したときに該人体を刺激することなく、かつ殺菌作用或いは滅菌作用を有する銀皮膜を形成することができ、銀の殺菌作用或いは滅菌作用で感染症が防止でき、しかも、カテーテル本体に形成される銀皮膜は極めて薄いため患者への挿入に際しても支障とならず、感染症防止のための例えば膀胱の洗浄等の手間も軽減でき、しかも、従来のテフロンコートのものに殺菌作用或いは滅菌作用を有する金属を付着せしめたものより安価に提供しうる等の優れた効果がある。

特許出願人 古河電気工業株式会社
代理人 弁理士 岡田 喜久治